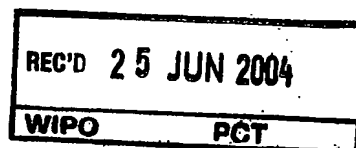


030742  
GB 04/2013

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 MAI 2006

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

**BEST AVAILABLE COPY**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

☎ N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE  LIEU <b>22 JUIN 2003</b> <b>INPI PARIS F</b> <b>03 07542</b> <b>22 JUIN 2003</b>		<b>11 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  BP LAVERA S.N.C. Service Propriété Industrielle LPID/CRT Attn : P.D. LASSALLE BP N° 6 13117 Lavéra FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) case 10048/B442			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  Procédé de préparation d'une éthanolamine d'une qualité de couleur améliorée			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		BP LAVERA S.N.C.	
Prénoms			
Forme juridique		Société en nom collectif	
N° SIREN		3 9 2 8 6 0 2 4 3	
Code APE-NAF		2 3 2 Z	
Domicile ou siège	Rue	Parc Saint-Christophe, Bâtiment Newton 1	
	Code postal et ville	9 5 8 6 6 Cergy Pontoise Cedex	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		04 42 35 82 90	
Adresse électronique (facultatif)		dominique.lassalle@fr.bp.com	
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>23 JUIN 2003</b> <b>INPI PARIS F</b> <b>03 075 42</b>	DB 540 W / 210502
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		LASSALLE	
Prénom		Pierre-Dominique	
Cabinet ou Société		BP LAVERA SNC	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 11968 (pouvoir joint)	
Adresse	Rue	Service Propriété Industrielle (LPID/CRT) BP N° 6	
	Code postal et ville	13117 LAVERA	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		04 42 35 82 90	
N° de télécopie (facultatif)		04 42 42 77 07	
Adresse électronique (facultatif)		dominique.lassalle@fr.bp.com	
<b>7 INVENTEUR(S)</b>			
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requis pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Pierre-Dominique LASSALLE - Mandataire PG N° 11968		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

BPCL 10 048 / B 442 (1)

La présente invention concerne un procédé de décoloration d'une éthanolamine, ainsi qu'un procédé de fabrication d'une triéthanolamine (TEA) ayant une qualité de couleur améliorée.

Les éthanolamines sont utilisées dans la préparation de nombreux produits  
5 tels que les agents dispersants, les agents émulsifiants, les savons, les détergents et les shampoings, et en particulier dans l'industrie cosmétique et l'industrie pharmaceutique.

Il est connu qu'une éthanolamine pure, obtenue notamment par distillation  
d'une éthanolamine brute qui a été elle-même préparée par exemple par réaction de  
l'ammoniac avec de l'oxyde d'éthylène, peut être immédiatement colorée, ou à l'inverse  
10 peut être immédiatement incolore, mais peut dans ce cas généralement se colorer rapidement lors de son stockage. Le phénomène de coloration des éthanolamines est en particulier décrit dans « SRI International, Process Economics Program Report n° 193 » de Janvier 1991, pages 6-9 et 6-10. Il apparaît cependant que le phénomène de  
coloration des éthanolamines est difficilement explicable et contrôlable, et que les  
15 diverses solutions proposées ne sont pas généralement très satisfaisantes. En effet, les solutions proposées consistent généralement à utiliser des matériaux spéciaux tels que des aciers inoxydables dans la fabrication et le stockage des éthanolamines, ou bien à utiliser un additif réduisant ou supprimant la coloration. Cependant, dans ce dernier cas, la présence d'un additif dans les éthanolamines peut affecter le degré de pureté de ces  
20 dernières et peut faire apparaître d'autres problèmes de toxicologie, liés à l'utilisation de l'additif.

Le brevet américain US 3 819 710 divulgue un procédé pour améliorer la couleur et la stabilité de la couleur des éthanolamines. Le procédé comprend une  
hydrogénation d'éthanolamines brutes, préalablement obtenues par réaction de  
25 l'ammoniac avec l'oxyde d'éthylène. L'hydrogénation est réalisée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur métallique d'hydrogénation choisi parmi les catalyseurs à base de nickel de Raney, de platine, de palladium ou de ruthénium, à une température relativement élevée, allant de 60 à 130°C.

Le brevet américain US 6 291 715 divulgue un procédé de préparation d'alcanolamines ayant une qualité de couleur améliorée. Le procédé comprend une hydrogénation des alcanolamines, réalisée en présence d'hydrogène et d'un catalyseur métallique supporté, à une température relativement élevée, allant de 70 à 160°C. Le catalyseur est choisi parmi les catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation comprenant un ou plusieurs métaux choisis parmi le rhénium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'argent, et supportés sur un support solide choisi parmi le charbon actif, l'alpha-alumine, le dioxyde de zirconium et le dioxyde de titane.

Il s'avère que l'un ou l'autre des procédés précédemment décrits présente l'inconvénient de mettre en œuvre une étape spécifique, lourde et coûteuse, dite d'hydrogénation en présence d'hydrogène, réalisée à une température relativement élevée et en présence d'un catalyseur d'hydrogénation dont les éléments métalliques peuvent se retrouver sous forme de traces dans les alcanolamines. Par ailleurs, le brevet américain US 6 29 715 ne montre aucun avantage à utiliser un support plutôt qu'un autre parmi ceux proposés pour le catalyseur d'hydrogénation.

Il a été trouvé un procédé extrêmement simple et peu onéreux qui permet de décolorer une éthanolamine pendant ou après sa fabrication. Le procédé présente l'avantage de ne pas mettre en contact une éthanolamine avec un additif ou un catalyseur susceptible de laisser échapper dans l'éthanolamine des éléments métalliques, dangereux pour la santé de l'homme et l'environnement. On a trouvé d'une façon surprenante qu'une éthanolamine, notamment une triéthanolamine (TEA), ainsi traitée selon la présente invention, devient généralement incolore ou, dans tous les cas, présente une qualité de couleur qui est nettement améliorée et qui résiste beaucoup mieux au temps.

La présente invention concerne tout d'abord un procédé de préparation d'une éthanolamine ayant une qualité de couleur améliorée, caractérisé en ce qu'il comprend une mise en contact d'une éthanolamine avec un charbon actif, exempt d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le rhénium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'argent.

Par « éthanolamine », on comprend généralement une éthanolamine ou un mélange de deux ou plusieurs éthanolamines, choisie(s) en particulier parmi la

monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et de préférence la TEA. Le procédé de la présente invention convient bien pour une ou plusieurs éthanolamines, de préférence la TEA, notamment lorsqu'elle(s) est(sont) préparée(s) dans une étape de synthèse par réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'ammoniac, de préférence en milieu aqueux, par exemple selon l'un des procédés de synthèse décrits dans « SRI International, Process Economics Program Report n° 193 » de Janvier 1991, pages 6-1 à 6-9. L'étape de synthèse est généralement réalisée par mise en contact de l'oxyde d'éthylène avec l'ammoniac, par exemple dans un rapport molaire entre l'ammoniac et l'oxyde d'éthylène allant de 0,5/1 à 40/1, de préférence de 1/1 à 10/1, en particulier de 1,5/1 à 6/1. L'étape de synthèse a lieu, de préférence, en milieu aqueux, de telle sorte que le rapport pondéral entre l'ammoniac et l'eau peut aller de 0,5/1 à 1/1. L'étape de synthèse est généralement réalisée à une température allant de 0 à 150°C, de préférence de 20 à 100°C, en particulier de 40 à 80°C, et sous une pression absolue pouvant aller de 0,1 à 15 MPa, de préférence de 0,2 à 5 MPa, en particulier de 0,2 à 2 MPa. L'étape de synthèse est de préférence réalisée en milieu aqueux et en continu. Elle conduit généralement à former une TEA dite « brute » comprenant la TEA et une ou plusieurs autres éthanolamines produites pendant la réaction, notamment la MEA, la DEA et éventuellement des triéthanolamines éthoxylées (TEAE), encore appelées éthers de glycol de la triéthanolamine, en mélange avec le milieu aqueux et éventuellement avec un des deux réactifs en excès ou n'ayant pas réagi, tel que l'ammoniac. Le procédé de préparation de la TEA peut comprendre ensuite une ou plusieurs étapes destinées à séparer d'abord la TEA brute du milieu aqueux et éventuellement de l'un des deux réactifs en excès ou n'ayant pas réagi tel que l'ammoniac, de préférence par une ou plusieurs distillations notamment en série, puis à purifier la TEA et notamment à isoler une TEA dite « purifiée » à partir de la TEA brute, notamment en séparant la TEA des autres éthanolamines produites, telles que citées précédemment, de préférence par une ou plusieurs distillations notamment en série. Les étapes de séparation et de purification de la TEA peuvent être avantageusement réalisées en continu. Dans un procédé de préparation en continu, l'eau et l'excès éventuel de l'un des réactifs, notamment l'ammoniac, sont généralement séparés en continu de la TEA brute et sont avantageusement retournés en continu dans l'étape de synthèse de la TEA.

Le procédé de la présente invention convient particulièrement bien à l'une des TEA préparées selon l'un des procédés cités ci-dessus, notamment une TEA brute ou, de préférence, une TEA purifiée, telle que précédemment décrite, et qui pendant ou après sa préparation se trouve sous forme d'une TEA colorée. On entend généralement par une éthanolamine ou une TEA colorée, une éthanolamine ou une TEA ayant un indice de couleur supérieur à 40 Pt/Co, de préférence à 50 Pt/Co selon la norme ASTM D 1209. Par ailleurs, on entend généralement par TEA purifiée, une TEA ayant une teneur pondérale en TEA égale ou supérieure à 85 %, de préférence égale ou supérieure à 90 %, notamment égale ou supérieure à 99 %, et pouvant contenir comme impureté principale généralement la DEA en une teneur pondérale inférieure à 15 %, de préférence inférieure à 10 %, notamment inférieure à 1 % ou même à 0,2 %.

Le procédé de l'invention convient plus généralement à une éthanolamine ayant initialement, avant sa mise en contact avec le charbon actif, un indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) supérieur à 40 Pt/Co, de préférence supérieur à 50 Pt/Co, et éventuellement une teneur pondérale en métal, notamment en fer, égale ou supérieure à 6 parties en poids par million (ppm), de préférence égale ou supérieure à 8 ou 10 ppm. La méthode d'analyse pour mesurer la teneur en fer dans une éthanolamine telle que la TEA peut être notamment réalisée par spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES) à l'aide d'un spectromètre de référence commerciale « Iris Advantage»® vendu par Thermo Jarrel Ash (France), à la longueur d'onde de 259,94 nm.

Le procédé de la présente invention est notamment caractérisé en ce qu'il comprend une mise en contact d'une éthanolamine avec un charbon actif qui généralement représente une forme substantiellement amorphe du carbone. Le charbon actif a notamment une grande surface spécifique, par exemple une surface spécifique (selon la méthode N<sub>2</sub> BET, notamment décrite par Brunauer, Emmett et Teller dans J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)) allant de 500 à 5000 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 500 à 2500 m<sup>2</sup>/g, en particulier de 700 à 2000 m<sup>2</sup>/g. Le charbon actif a généralement une structure très poreuse et peut avoir un volume total de pore (selon la méthode DIN 66134) allant de 0,05 à 2,5 cm<sup>3</sup>/g, de préférence de 0,2 à 2,5 cm<sup>3</sup>/g, en particulier de 0,5 à 1,5 cm<sup>3</sup>/g. Le charbon actif peut se présenter sous forme de poudre, de granulés ou de produits mis en forme, comme des anneaux, des pastilles cylindriques ou des billes,

et avoir une taille moyenne (en poids) de particule allant de 0,1 à 5 mm, de préférence de 0,2 à 3 mm, notamment de 0,5 à 2 mm. Il peut avoir une densité apparente allant de 0,2 à 0,8 g/cm<sup>3</sup>, de préférence de 0,3 à 0,6 g/cm<sup>3</sup>. Il peut avoir un indice/nombre d'abrasion (selon la méthode ASTM D 4058-87) allant de 30 à 100, de préférence de 50 à 90, et un indice/nombre de dureté (ou résistance à l'écrasement) allant de 50 à 100 N, de préférence de 90 à 98 N (en particulier selon la méthode décrite par « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, completely revised Ed., Vol. A 5, Chapitre 6.3, page 356, 2<sup>nd</sup> paragraphe » notamment lorsque le charbon actif se présente sous forme de granulés).

Le charbon actif utilisé selon l'invention est en particulier exempt d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le rhénium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'argent. Par « exempt d'un ou plusieurs métaux », on entend généralement un charbon actif contenant moins de 0,05 %, de préférence moins de 0,01 %, en particulier moins de 0,005 % en poids d'un ou plusieurs de ces métaux, calculé comme métal à l'état d'oxydation zéro. Le charbon actif utilisé ne supporte pas un catalyseur, notamment un catalyseur métallique, ou en particulier un catalyseur d'hydrogénation. De préférence, il est substantiellement exempt de tout métal, en particulier déposé sur lui. Par « exempt de tout métal », on entend généralement un charbon actif contenant moins de 0,05 %, de préférence moins de 0,01 %, en particulier moins de 0,005 % en poids d'un ou plusieurs métaux.

Le charbon actif est généralement préparé par calcination de matières organiques, notamment riches en carbone, telles que le charbon, la lignite, le bois, les coquilles de noix, la tourbe, la poix, le brai et le coke. Il peut être préparé par un procédé d'activation thermique comprenant, par exemple, une étape de décomposition thermique ou carbonisation de la matière première, puis une étape de gazéification ou activation contrôlée du produit brut de carbonisation. Le charbon actif peut aussi être préparé par un procédé d'activation chimique comprenant, par exemple, une étape d'imprégnation de la matière première, notamment le bois, par un agent d'activation chimique, tel que l'acide phosphorique ou la potasse, ou un acide de Lewis, tel que le chlorure d'aluminium, le chlorure ferrique ou le chlorure de zinc, puis une étape de



chauffage du mélange ainsi obtenu à une température pouvant aller de 450 à 700°C et une étape de séchage.

Dans le procédé de la présente invention, la mise en contact de l'éthanolamine avec le charbon actif peut être réalisée à une température choisie dans une gamme allant de 10 à 200°C, de préférence de 15 à 100°C, notamment de 20 à 80°C, en particulier de 25 à 70°C et plus particulièrement de 30 à 60°C. Elle peut être réalisée sous une atmosphère quelconque, telle que l'air ou l'azote, de préférence une atmosphère déshydratée, et en particulier sous une pression absolue allant de  $10^2$  Pa à 2 MPa, de préférence de 0,1 à 0,3 MPa.

La mise en contact peut être réalisée de diverses façons, par exemple en ajoutant le charbon actif à l'éthanolamine, ou de préférence en ajoutant l'éthanolamine au charbon actif. On peut en particulier mettre le charbon actif en suspension dans l'éthanolamine et ensuite agiter, de préférence, la suspension ainsi réalisée. On peut aussi faire passer l'éthanolamine à travers un lit fixe de charbon actif, de préférence selon un courant descendant. La mise en contact peut être réalisée en discontinu ou de préférence en continu.

La mise en contact de l'éthanolamine avec le charbon actif peut être réalisée pendant une durée suffisante pour réduire la couleur de l'éthanolamine, de préférence pendant une durée telle que l'éthanolamine devient incolore, ou plus particulièrement une durée telle que l'indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) de l'éthanolamine devient égal ou inférieur à 50 ou 40 Pt/Co, de préférence égal ou inférieur à 30 Pt/Co, notamment égal ou inférieur à 25 Pt/Co. Généralement, le temps de séjour moyen de l'éthanolamine mise en contact avec le charbon actif dépend de la température à laquelle la mise en contact est réalisée, et de l'indice de couleur initial de l'éthanolamine, avant la mise en contact avec le charbon actif. Le temps de séjour moyen peut être choisi dans une gamme allant de 10 minutes à 18 heures, de préférence de 30 minutes à 12 heures, en particulier de 1 à 8 heures.

Le charbon actif ainsi mis en contact avec l'éthanolamine peut retenir progressivement des composés contenus dans l'éthanolamine, par exemple des composés organiques ou des composés métalliques, en particulier le fer. On estime que, lorsque dans le procédé de l'invention, la masse initiale du charbon actif a augmenté

d'environ 20 % en poids par accumulation de composés retenus, il est préférable de soumettre alors le charbon actif à un traitement de régénération, par exemple un traitement qui comprend une étape de lavage du charbon actif à l'eau, à une température pouvant aller de 20 à 150°C, de préférence de 40 à 100°C, puis une étape de traitement thermique du charbon actif ainsi lavé, à une température pouvant aller de 450 à 1000°C environ. Par ce traitement, on peut ainsi éliminer partiellement ou totalement les composés retenus par le charbon actif et réutiliser le charbon actif dans une nouvelle mise en contact avec une éthanolamine afin d'améliorer la qualité de la couleur de l'éthanolamine.

L'un des avantages du procédé selon l'invention est non seulement de fournir une éthanolamine de qualité de couleur améliorée et notamment une éthanolamine incolore, comme définie précédemment, mais aussi une éthanolamine dont la qualité de couleur améliorée résiste beaucoup mieux au cours du temps et qui notamment reste incolore pendant un long temps de stockage.

Un autre avantage du présent procédé est de fournir une éthanolamine dont la teneur pondérale en métal et notamment en fer est particulièrement réduite et devient extrêmement faible, par exemple inférieure à 6 parties en poids par million (ppm), de préférence égale ou inférieure à 5 ppm ou même à 4 ppm.

Le procédé de l'invention peut être utilisé pendant ou après l'étape de préparation de l'éthanolamine, notamment pendant ou après l'étape de synthèse de l'éthanolamine réalisée par réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'ammoniac, de préférence en milieu aqueux. Le procédé de l'invention peut être réalisé de préférence pendant ou après l'étape de purification de l'éthanolamine, notamment réalisée par une ou de préférence plusieurs distillations. En particulier, le procédé de l'invention peut être utilisé après avoir séparé et isolé une éthanolamine brute de l'eau et/ou de l'un des réactifs en excès ou n'ayant pas réagi pendant la préparation de l'éthanolamine, tel que l'ammoniac. Il peut être utilisé plus particulièrement pendant ou après l'étape de purification de l'éthanolamine brute, débarrassée de l'eau et éventuellement de l'un des réactifs en excès et/ou n'ayant pas réagi, notamment par une ou plusieurs distillations, de façon à séparer et à isoler substantiellement la MEA, la DEA et la TEA ou un mélange de ces dernières. Par exemple, le procédé de l'invention peut être utilisé après

l'étape de purification destinée à séparer et à isoler la MEA et avant celle destinée à séparer et à isoler la DEA et la TEA ou un mélange de TEA et de DEA. Le procédé de l'invention peut aussi être utilisé après l'étape de purification destinée à séparer et à isoler la DEA et avant celle destinée à séparer et à isoler la TEA ou un mélange de TEA et de DEA. Le procédé de l'invention peut être de préférence utilisé après ou à la fin de l'étape de purification de l'éthanolamine, notamment après ou à la fin de l'étape de purification de la TEA ou d'un mélange de TEA et de DEA, en particulier au moment où la TEA ou un mélange de TEA et de DEA est isolé ou plus particulièrement stocké dans une zone de stockage, notamment à une température allant de la température ambiante (environ 20°C) à 80°C, de préférence de 25 à 70°C, notamment de 30 à 60°C.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une triéthanolamine (TEA) ayant une qualité de couleur améliorée, procédé comprenant les étapes suivantes :

- (i) une étape de synthèse de la TEA par mise en contact de l'ammoniac avec de l'oxyde d'éthylène en milieu aqueux de façon à former une TEA brute comprenant la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et la TEA, en mélange avec de l'eau et de l'ammoniac en excès et/ou n'ayant pas réagi,
  - (ii) une étape de séparation de la TEA brute et du mélange d'eau et d'ammoniac de façon à isoler et à récupérer la TEA brute, et
  - (iii) une étape de purification de la TEA par distillation de la TEA brute de façon à séparer substantiellement la MEA et la DEA de la TEA et à isoler et récupérer une TEA purifiée contenant au moins 85% en poids de TEA,
- procédé caractérisé en ce que, après l'étape (ii) de séparation ou pendant ou après l'étape (iii) de purification, la TEA brute ou purifiée est mise en contact avec un charbon actif, exempt d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le rhénium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'argent.

Le procédé de fabrication est de préférence mis en oeuvre en continu, de sorte que les étapes précédemment décrites et la mise en contact de la TEA brute ou purifiée avec le charbon actif sont réalisées en continu. L'étape (ii) de séparation et

l'étape (iii) de purification sont de préférence réalisées par une ou plusieurs distillations, notamment en série, et en particulier en continu.

Dans le procédé de fabrication de la TEA, la mise en contact de la TEA brute ou purifiée avec le charbon actif peut être réalisée selon l'une des variantes  
5 préférées précédemment décrites dans le procédé de préparation d'une éthanolamine de qualité de couleur améliorée. La TEA brute ou purifiée, avant sa mise en contact avec le charbon actif, peut initialement être colorée et avoir un indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) supérieur à 40 Pt/Co, de préférence supérieur à 50 Pt/Co, et éventuellement une teneur pondérale en métal, notamment en fer, supérieure à 6 ppm,  
10 de préférence supérieure à 8 ou 10 ppm. L'analyse permettant de mesurer la teneur en fer dans la TEA peut être celle décrite précédemment, notamment par spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES).

Dans le procédé de fabrication de la TEA selon l'invention, la mise en contact de la TEA brute ou purifiée avec le charbon actif peut être réalisée pendant une  
15 durée suffisante pour réduire la couleur de la TEA, de préférence une durée telle que la TEA devient incolore, ou plus particulièrement une durée telle que l'indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) de la TEA devient égale ou inférieure à 50 ou 40 Pt/Co, de préférence égale ou inférieure à 30 Pt/Co, notamment égal ou inférieur à 25 Pt/Co. Le temps de séjour moyen de la TEA brute ou purifiée mise en contact avec le charbon  
20 actif peut être choisi dans une gamme allant de 10 minutes à 18 heures, de préférence de 30 minutes à 12 heures, notamment de 1 à 8 heures.

Dans le procédé de fabrication de la TEA, la mise en contact avec le charbon actif peut être réalisée au plus tôt après l'étape (ii) de séparation de la TEA brute, c'est-à-dire une fois que la TEA brute est séparée de l'eau et de l'ammoniac, et  
25 notamment avant l'étape (iii) de purification de la TEA. Elle peut être réalisée sur la TEA brute, substantiellement exempte d'eau et d'ammoniac, et notamment avant l'étape (iii) de purification de la TEA brute.

La mise en contact avec le charbon actif peut aussi être réalisée pendant l'étape (iii) de purification de la TEA, c'est-à-dire à un moment quelconque de la  
30 purification de la TEA. En particulier, elle peut être réalisée après le moment où la MEA est d'abord substantiellement séparée de la TEA brute, et avant le moment où la

DEA est substantiellement séparée de la TEA. Elle peut notamment être réalisée après le moment où la DEA est substantiellement séparée de la TEA, et en particulier avant le moment où la TEA est purifiée de ces dernières impuretés.

La mise en contact avec le charbon actif peut, de préférence, être réalisée après ou à la fin de l'étape (iii) de purification de la TEA, et par conséquent sur la TEA purifiée contenant moins de 15 %, de préférence moins de 10 %, notamment moins de 1 % ou même moins de 0,2 % en poids de DEA. Elle peut être réalisée à la fin de l'étape (iii) de purification de la TEA, avant, pendant ou après que la TEA purifiée soit refroidie à une température allant de la température ambiante (environ 20°C) à 80°C, de préférence de 25 à 70°C, notamment de 30 à 60°C, ou encore après la récupération de la TEA purifiée et refroidie, par exemple dans une zone de stockage de celle-ci, notamment à une température allant de la température ambiante (environ 20°C) à 80°C, de préférence de 25 à 70°C, notamment de 30 à 60°C. La mise en contact avec le charbon actif peut être réalisée dans la zone de stockage de la TEA purifiée qui est notamment prélevée de la zone de stockage de façon à former un courant de TEA purifiée qui passe ensuite à travers un lit fixe de charbon actif et qui peut être finalement retournée en partie ou totalement dans la zone de stockage, l'autre partie éventuellement non-retournée pouvant être isolée pour être expédiée aux clients.

L'un des avantages du procédé de fabrication de la TEA est de fournir une TEA de qualité de couleur améliorée et notamment une TEA incolore, comme définie précédemment, et également une TEA dont la qualité de couleur améliorée résiste beaucoup mieux au cours du temps et qui notamment reste incolore pendant un long temps de stockage.

Un autre avantage du présent procédé de fabrication de la TEA est de fournir une TEA dont la teneur pondérale en métal et notamment en fer est particulièrement réduite et devient extrêmement faible, par exemple inférieure à 6 ppm, de préférence égale ou inférieure à 5 ppm ou même à 4 ppm.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention.

#### **Exemple 1**

Une TEA purifiée et colorée a été fabriquée en continu selon le procédé suivant. Le procédé comprend une étape (i) de synthèse de la TEA par réaction de

l'ammoniac avec l'oxyde d'éthylène en milieu aqueux, dans un rapport molaire entre l'ammoniac et l'oxyde d'éthylène égal à 2,1/1, à une température de 60°C. On obtient ainsi un mélange d'une TEA brute avec de l'eau et de l'ammoniac n'ayant pas réagi. Le mélange est ensuite soumis en continu à une étape (ii) de séparation de la TEA brute  
5 réalisée par distillation dans deux colonnes de distillation disposées en série, de façon à séparer d'abord l'eau, puis l'ammoniac de la TEA brute. On obtient ainsi une TEA brute débarrassée de l'eau et de l'ammoniac et qui est ensuite soumise en continu à une étape (iii) de purification de la TEA réalisée par distillation de la TEA brute dans trois colonnes de distillation disposées en série, de façon à séparer successivement la MEA,  
10 puis la DEA et les TEAE substantiellement de la TEA, et à former une TEA purifiée et colorée. Un échantillon de cette TEA purifiée et colorée est prélevé : il a une teneur en TEA supérieure à 99 % en poids, contient 6 ppm de fer (selon la méthode de spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES) décrite précédemment) et présente un indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) égal à 70 Pt/Co.

15 On traite l'échantillon de TEA selon le procédé suivant. A la température ambiante (20°C), on prélève l'échantillon de TEA selon un courant continu à un débit de 1 ml/min environ. Le courant de TEA est envoyé à travers un lit fixe de 46 g d'un charbon actif, connu sous la référence commerciale « SGL 8x30 »® et vendu par Chemviron Carbon (France). Le charbon actif est exempt de métaux choisis parmi le  
20 rhénium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'argent. Il a une densité apparente de 0,46 g/cm<sup>3</sup> et se présente sous forme de particules ayant une distribution granulométrique telle que moins de 15 % en poids des particules ont une taille égale ou supérieure à 2,36 mm et moins de 4 % en poids des particules ont une taille inférieure à 0,6 mm. Le charbon actif a une surface spécifique (selon la  
25 méthode N<sub>2</sub> BET, décrite par Brunauer, Emmett et Teller dans J. A. m. Chem. Soc. 60, 309 (1938)) égale à 1000 m<sup>2</sup>/g, et présente un indice/nombre de dureté égal à 95 N. Le temps de séjour moyen de la TEA en contact avec le charbon actif est environ égal à 2 heures. On récupère ainsi en continu une TEA purifiée et de qualité de couleur améliorée, ayant une pureté supérieure à 99 % en poids, un indice de couleur (selon la  
30 norme ASTM D 1209) égal à 30 Pt/Co et une teneur en fer égale à 4 ppm (selon la méthode par spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES) décrite précédemment).

---

**Exemple 2**

On opère exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait que dans la dernière distillation on récupère une TEA purifiée et colorée, contenant 91 % en poids de TEA, 3 % en poids de DEA, 5 % en poids de TEAE, et 8 ppm de fer (selon la méthode par spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES) décrite précédemment) et présentant un indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) égal à 120 Pt/Co et qu'on isole ainsi un échantillon de cette TEA.

On traite l'échantillon comme à l'Exemple 1, excepté le fait qu'on utilise l'échantillon préparé à l'Exemple 2. On obtient ainsi en continu une TEA purifiée, ayant une qualité de couleur améliorée, présentant notamment un indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) égal à 50 Pt/Co et ayant une teneur en fer égale 5 ppm (selon la méthode par spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES) décrite précédemment).

## REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'une éthanolamine ayant une qualité de couleur améliorée, caractérisé en ce qu'il comprend une mise en contact d'une éthanolamine avec un charbon actif, exempt d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le rhénium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'argent.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'éthanolamine est une éthanolamine ou un mélange de deux ou plusieurs éthanolamines choisie(s) parmi la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et de préférence la triéthanolamine (TEA).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'éthanolamine est préparée dans une étape de synthèse par réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'ammoniac, de préférence en milieu aqueux.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'éthanolamine a initialement, avant sa mise en contact avec le charbon actif, un indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) supérieur à 40 Pt/Co, de préférence supérieur à 50 Pt/Co, et éventuellement une teneur pondérale en métal, de préférence en fer, égale ou supérieure à 6 parties par million (ppm), notamment égale ou supérieure à 8 ppm, en particulier égale ou supérieure à 10 ppm.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le charbon actif a une surface spécifique ( $N_2$  BET) allant de 500 à 5000  $m^2/g$ , de préférence de 500 à 2500  $m^2/g$ , notamment de 700 à 2000  $m^2/g$ .



6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la mise en contact de l'éthanolamine avec le charbon actif est réalisée à une température allant de 10 à 200°C, de préférence de 15 à 100°C, notamment de 20 à 80°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la mise en contact de l'éthanolamine avec le charbon actif est réalisée pendant une durée suffisante pour réduire la couleur de l'éthanolamine, de préférence pendant une durée telle que l'indice de couleur (selon la norme ASTM D 1209) de l'éthanolamine devient égal ou inférieur à 50 Pt/Co, de préférence égal ou inférieur à 40 Pt/Co, notamment égal ou inférieur à 30 Pt/Co.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le temps de séjour moyen de l'éthanolamine mise en contact avec le charbon actif est choisi dans une gamme allant de 10 minutes à 18 heures, de préférence de 30 minutes à 12 heures, notamment de 1 à 8 heures.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est réalisé pendant ou après l'étape de préparation de l'éthanolamine, de préférence pendant ou après l'étape de purification de l'éthanolamine.

10. Procédé de fabrication d'une triéthanolamine (TEA) ayant une qualité de couleur améliorée, procédé comprenant les étapes suivantes :

(i) une étape de synthèse de la TEA par mise en contact de l'oxyde d'éthylène avec de l'ammoniac en milieu aqueux, de façon à former une TEA brute comprenant la monoéthanolamine (MEA), la diéthanolamine (DEA) et la TEA, en mélange avec de l'eau et de l'ammoniac en excès et/ou n'ayant pas réagi,

(ii) une étape de séparation de la TEA brute et du mélange d'eau et d'ammoniac, de façon à isoler et à récupérer la TEA brute, et

(iii) une étape de purification de la TEA par distillation de la TEA brute, de façon à séparer substantiellement la MEA et la DEA de la TEA, et à isoler et récupérer une TEA purifiée contenant au moins 85 % en poids de TEA,

5 procédé caractérisé en ce que, après l'étape (ii) de séparation ou pendant ou après l'étape (iii) de purification, la TEA brute ou purifiée est mise en contact avec un charbon actif, exempt d'un ou plusieurs métaux choisis parmi le rhénium, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine et l'argent.

reçue le 17/09/03



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87  
0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		10048/B442
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03 07 542
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
Procédé de préparation d'une éthanolamine d'une qualité de couleur améliorée		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
BP LAVERA S.N.C		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	MAUVEZIN
	Prénoms	Mathias
	Adresse	Rue
		Le Venise, Bat C Quai Alsace Lorraine
		Code postal et ville
		1315100 Martigues
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	PONSI
	Prénoms	Florence
	Adresse	Rue
		Parc Saint Roch 16 Allée des Amandiers
		Code postal et ville
		13151310 Trets
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	BRUN-BUISSON
	Prénoms	Daniel
	Adresse	Rue
		Draille du Deven
		Code postal et ville
		13181010 Istres
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
4.09.03 Lassalle		
P.D. LASSALLE - Mandataire		

PCT/GB2004/002023



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**